

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-212203

(43)Date of publication of application : 25.08.1989

(51)Int.Cl. C01B 13/14  
C01G 23/00  
// C01B 25/32  
C01B 25/37  
C23C 26/00

(21)Application number : 63-032889

(71)Applicant : ADVANCE CO LTD

(22)Date of filing : 17.02.1988

(72)Inventor : HIROI ATSUO  
OCHI YASUO

## (54) PRODUCTION OF INORGANIC COMPOSITE COMPOUND THIN FILM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title multimolecular layer thin film having laminar structure, useful as catalytic material, electronic material, etc., by reacting inorg. oxide having hydroxyl groups on the surface or substituting hydroxyl groups for the surface, with org. metal compd. under a specified condition.

CONSTITUTION: The inorg. oxide having hydroxyl groups on the surface or capable of having hydroxyl groups on the surface by substituting (e.g., SiO<sub>2</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>) is condensed to the org. metal compd. of metal other than the group I metal in the periodic table, joining the metal to the org. group through [e.g., Zr(O-iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>], in a non-aq. solvent (e.g., alcohol) to form a monomolecular layer of the inorg. substance on the surface of the inorg. oxide and thereafter, the org. groups, a functional groups of the monomolecular layer, are reacted with a proton acid (e.g., H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) to substitute hydroxyl groups for the org. groups. The process above-mentioned is repeated.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-212203

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成1年(1989)8月25日

C 01 B 13/14  
 C 01 G 23/00  
 // C 01 B 25/32  
           25/37  
 C 23 C 26/00

Z-6939-4G  
 C-7202-4G  
 B-7508-4G  
 G-7508-4G  
 C-7141-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑭発明の名称 無機複合化合物薄膜の製造方法

⑮特 願 昭63-32889

⑯出 願 昭63(1988)2月17日

⑰発明者 弘 井 淳 雄 東京都多摩市連光寺1304 フレスコ永山102  
 ⑰発明者 越 智 康 雄 神奈川県横浜市緑区恩田町1108  
 ⑰出 願 人 株式会社アドバンス 東京都中央区日本橋小舟町5番7号

明

細

書

## 1. 発明の名称

無機複合化合物薄膜の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 表面に水酸基を有する、又は表面を水酸基

に置換し得る無機酸化物と、金属と有機基が酸素を介して結合している有機金属化合物(周期律表第Ⅰ族を除く)とを、非水溶媒中で縮合反応させ、無機酸化物の表面に無機物の単分子層を形成させ、更にこの単分子層の官能基を水酸基に置換し、上記工程を繰り返すことで積層構造を有する多分子層を形成させることを特徴とする無機複合酸化物薄膜の製造方法。

(2) 表面に水酸基を有する、又は表面を水酸基

に置換し得る無機酸化物と、金属と有機基が酸素を介して結合している有機金属化合物(周

期律表第Ⅰ族を除く)とを、非水溶媒中で縮合反応させ、無機酸化物の表面に無機物の単分子層を形成させ、この単分子層の官能基つまり有機基とプロトン酸を縮合反応させ、更に上記工程を繰り返すことで積層構造を有する多分子層を形成させることを特徴とする無機複合酸化物薄膜の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、無機酸化物の表面に基体以外の2種類以上の金属原子が酸素を介して結合し、且つ積層構造を有する無機複合酸化物薄膜及びその製造方法に関するものである。

従来、無機薄膜はバルク材を単に薄くしたものという考え方があったが、近年、原子オーダーで制御された薄膜が作成されてきている。

従来、無機薄膜の製造方法は気体に熱エネルギーを加えて分解、又は合成を行わせて低い蒸気圧の無機化合物を作り、無機酸化物表面に薄

膜を析出させる気相成長法、真空中で無機化合物を加熱して蒸発させ、無機酸化物表面に凝縮させる真空蒸着法、イオン衝撃により無機化合物を蒸発させて、無機酸化物表面に凝縮させるスパタリング法等である。しかしながら、これら従来法での薄膜は、液相法によらない膜の製造方法である。またこれらの薄膜は、かなり厚い膜を形成する。この中で真空蒸着法は、原子レベルで制御された薄膜を形成することができ、異種原子が1原子ごとに交互に積層構造を有する薄膜を形成することが難しい。従って無機酸化物の表面で原子オーダーで制御され、完全に異種原子が積層構造を有する、無機複合酸化物薄膜の製造方法の達成は重要な技術的課題であった。

#### 〔目的〕

従って、本発明の目的は、無機酸化物の表面に基体以外の2種類以上の金属及び非金属原子が積層構造を有する薄膜の製造方法を提供する

構成元素の分布も一様である。

#### 〔発明の効果〕

- 1) 本発明の無機酸化物薄膜は、選択的な反応を行って得られるため、均一な多分子層を形成する。
- 2) 本発明の製造方法は、基体の内部には及ばず多分子のごく薄い表面層でのみ起こるが、無機酸化物の表面性状は十分に改質されている。
- 3) 表面に水酸基を有する無機酸化物のみならず、水酸基を含まないものでも酸で表面官能基を水酸基に置換することにより多分子層の形成を行うことができる。
- 4) 本発明の製造方法は、工程ごとに単分子の層を形成させていくため異種金属及び非金属を原子レベルで制御することができる。また、薄膜の厚さも自由に制御することができる。
- 5) 本発明の薄膜は、無機酸化物である基体の表面からどの場所であっても全く同じように

ことにある。

#### 〔概要〕

本発明は、表面に水酸基を有する、又は表面を酸により水酸基に置換し得る無機酸化物と、金属と有機基が酸素を介して結合している有機金属化合物とを、非水溶媒中で縮合反応させ、無機酸化物の表面に無機酸化物の単分子層を形成させ、更にこの単分子層の官能基を水酸基に置換し、又は上記単分子の官能基すなわち有機基(OR基)とプロトン酸を縮合反応させ、この工程を繰り返すことで多分子層を形成させることを特徴とする無機複合酸化物薄膜の製造方法よりなる。

#### 〔製品の性状〕

本発明の無機酸化物への無機化合物薄膜は、非晶質として製造される。又、薄膜は2種類以上の複合化合物として製造される。本発明の無機酸化物薄膜は一様であり、強固な結合を持ち、

成長していき、平坦且つ平滑にできる。

#### 〔用途〕

つまり、本発明の無機複合酸化物薄膜は、金属及び非金属酸化物の表面に水酸基を有する、あるいは水酸基に置換し得るものならば、どのようなものにでも薄膜を製造することができ、広い用途に好適に使用される。

本発明の無機複合酸化物薄膜は触媒材料、電子材料、生体材料、機械材料(焼結材料)、イオン交換材料等の広い用途に好適に使用される。

上記したような特徴を有するので幅広い用途に使用されるが、薄膜及び製造方法は、前記の特徴を有するものである限り、限定されるものではない。

もっとも代表的な製造方法について、以下詳細に説明する。

## 〔製造方法〕

表面に水酸基を有する、又は、表面を酸により水酸基に置換し得る無機酸化物とこれとは異なる金属を含み  $MOR$  ( $M$  : 金属、 $O$  : 酸素、 $R$  : 有機基)構造を有する有機金属化合物とを該化合物と反応せず溶解する非水系溶媒に添加し、異種の化合物の間に選択的に縮合反応させ、上記酸化物の表面に単分子層を形成させる。この単分子の官能基を水酸基に置換することにより有機金属化合物と縮合反応させる。この操作を繰り返し行うことで多分子層を形成させる無機酸化物薄膜の製造方法である。

又、上記単分子層で形成された  $OR$  基とプロトン酸を縮合反応させ、更に上記有機金属化合物とを反応させることを繰り返し行うことでも無機酸化物薄膜を製造することができる。

## 〔原料〕

## 1) 無機酸化物

表面に水酸基を有する酸化物、又は置換して

## 3) プロトン酸

又、上記有機金属化合物で処理された無機酸化物は  $OR$  基を有するが、これと縮合反応可能な原料は、特に限定されず公知のものが使用できる。一般には、任意の金属又は非金属元素を含む水酸化物で、プロトン酸としてふるまう化合物が好ましい。

本発明に於いて、一般に好適に使用されるものは具体的に  $H_3BO_3$ 、 $H_3PO_4$ 、 $As(OH)_3$ 、 $Te(OH)_6$ 、 $H_2CrO_4$ 、 $H_4SiO_4$ 、 $H_4TiO_4$ 、 $Pb(OH)_2$ 、 $H_2VO_4$  等のプロトン酸が例示されるが、これらに限定されるものではない。

## 4) 溶媒

溶媒は前記無機酸化物を分散するものであり、有機金属化合物又はプロトン酸を溶解するものであるならば、特に限定されずに使用できるが、入手の容易性の理由で、一般にはメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、イソアミルアルコール、エチレングリコール、

水酸基を有することのできるものであれば、公知のものが使用できるが、具体的には、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$  等が好適に使用される。また、複合酸化物においても公知のものが使用できる。

## 2) 有機金属化合物

有機金属化合物は、特に限定されず公知のものが使用できるが、一般には、一般式  $M(OR)_x$  (但し  $R$  はアルキル基、 $M$  は金属) で表示される金属アルコキシド基 ( $OR$ ) がカルボニル基 ( $CO$ )、あるいは  $\beta$ -ジカルボニル基で置換されたもの、あるいは金属セッケン ( $RCOO$ ) $_nM$ 、キレートのように金属と有機基が酸素を介して結合した化合物が好ましい。

$M$  は、第 II 族、第 III 族、第 IV 族、第 V 族、及び第 VI 族に使用されるものを具体的に示せば、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Al$ 、 $Y$ 、 $Ga$ 、 $Sc$ 、 $La$ 、 $In$ 、 $Tl$ 、 $Zr$  等が例示されるがこれらに限定されるものではない。

プロピレングリコール等のアルコール溶媒、ベンゼン、トルエン等の有機溶媒が好適に用いられる。又、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル溶媒、酢酸エチル等のエステル溶媒、液体アンモニア及びこれを含み、任意の混合溶媒を使用し得る。

## 〔反応のフロー〕

本発明に於ける前記有機金属化合物は、予め非水系溶媒に希釈し調整する。

他方、該混合溶媒と反応させる無機酸化物は、予め熱処理をして脱水あるいは有機化合物で付着水を置換して乾燥するなどの前処理を行う (但し、前処理を必要としない場合もある)。又、表面に水酸基を含まない無機酸化物は酸で表面官能基を水酸基に置換して使用する。さらに又、前記有機金属化合物を溶解した調整液の濃度は、一般に低い方が好ましいが、低過ぎると表面を覆いきれず、高過ぎると独自で微粒子を発生させ制御が難しくなったり、取扱が不便に

なるので、これを勘案して適宜決定する。

一般には、濃度が1 mol/l以下、好ましくは0.01 mol/l～0.1 mol/lの範囲の濃度にして使用するのが好ましい。

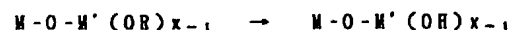
上記無機酸化物を調整液に添加し、あるいは溶媒に同時に添加し、所定の温度、例えば0～数百℃、0～数十時間で還流を行うことにより反応を完結する。

この段階で無機酸化物の水酸基と有機金属化合物が求核置換反応し、縮合反応が進み、結果的に無機酸化物の表面に金属原子が酸素を介して結合するため均一な原子分布となり、単分子層を形成することができる。

次に、薄膜処理された無機酸化物の官能基を水酸基に置換すれば、上記工程を繰り返すことにより多分子層を形成し薄膜をつくることができる。

又、薄膜処理された無機酸化物が酸素とアルキル基が結合している官能基を有するものであるならば、水酸基に置換することなく、プロト

トン酸として有機金属化合物の水酸基が溶媒中でプロトンを放出し、このアニオン有機金属化合物の金属イオンに求核攻撃をして求核置換反応をし、酸素を介して異なった種類の金属又は非金属が結合される。しかしながら、無機酸化物の水酸基、有機金属化合物同士の反応は起こらず、よって酸塩基反応が選択的に進み、均一な原子分布となり単分子層を形成でき、官能基を水酸基に置換することによりプロトン酸として働く。



(M : 無機酸化物、M' : 金属又は非金属、

R : アルキル基、カルボニル基等)

ン酸により求核置換反応し、縮合反応が進み、薄膜上に単分子層を形成することができる。

次に、この単分子層の官能基を水酸基に置換すれば、上記工程を繰り返すことにより、多分子層を形成し、積層構造を有する薄膜を作ることができる。

又、単分子層の官能基が酸素とアルキル基が結合しているものであるならば、プロトン酸により求核置換反応し、縮合反応が進み、プロトン酸の分子層を形成することができる。

このプロトン酸の分子層には、未反応水酸基が存在しているので、上記工程を繰り返す行えば、積層構造を有する複合無機酸化物となる。これらの反応を促進するため、無水の酸又は塩基を用いることもできる。

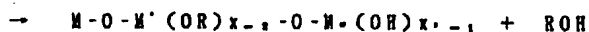
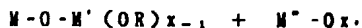
#### (反応機構)

反応機構は、一般に知られていないが以下のように推測される。

すなわち、無機酸化物の表面の水酸基がプロ

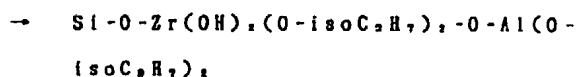
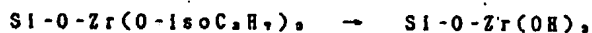
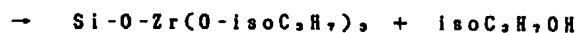
次に、この工程を繰り返すことにより多分子層の薄膜を製造することができる。

又、分子層の官能基が、酸素とアルキル基が結合しているものであればプロトン塩基として働くことによりプロトン酸との求核置換反応をする。

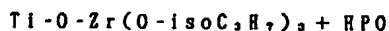
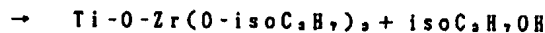
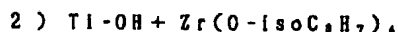
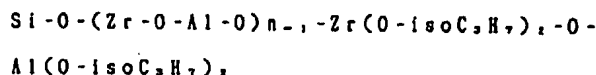


(M''は金属又は非金属)

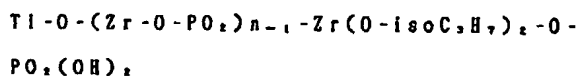
例)



n回繰り返す



n回繰り返す



以上の反応操作によって製造される無機複合酸化物薄膜は、前記のように周期律表第Ⅱ族、Ⅲ族、第Ⅳ族、第Ⅴ族、及び第Ⅵ族の元素から少なくとも2種類以上選ばれた原子が酸素を介して積層構造を有するものである。

そして前記のように非水溶媒系により縮合反

応を進め、原子が完全均一であり積層構造を有する無機複合化合物薄膜の製造方法を開発したので、提案する。

以下実施例を挙げ、本発明を更に具体的に説明するが、以下の実施例で利用した種々の性状の測定は、特にことわらない限り、次のようにして実施した。

#### 〔性状の観察方法〕

##### 1) 組成の分布

日本電子株式会社製造透過型電子顕微鏡JEM-100SX、及びLINK社製エネルギー分散系X線分光器(EDX)Q-20Jを用いて特性X線エネルギーの強度を測定した。実験例1乃至実験例5の結果は、下記第1表に示した。

##### 2) 赤外分光光度

株式会社島津製作所社製赤外分光光度計IR-408を用いて薄膜処理した試料と未処理の赤外分光光度の差スペクトル(IR)として測定した。

このシリカ粉末をEDXにより観察した結果、シリカ粒子上にリンとジルコニアの存在を確認した。

この合成フローシートを第1図に、IRを第2図に示した。

第1表

試料	Zr(%)	Ca(%)	P(%)	Ba(%)	Ti(%)	Pb(%)	Si(%)	Al(%)
実験例1	1.015	—	2.950	—	—	—	95.739	—
実験例2	—	2.148	1.098	—	—	—	96.757	—
実験例3	—	—	—	0.912	0.956	—	98.132	—
実験例4	—	—	—	—	1.214	1.012	97.774	—
実験例5	2.770	—	3.651	—	—	—	—	93.579

#### 実験例1 シリカ粒子上へのZr-O-P薄膜

ベンゼン150mlに市販のテトライソプロポキシジルコニウム0.001molを加え、完全に溶解するように2時間加熱還流した。これに1N-塩酸中で3時間攪拌後、180℃で2時間熱処理した粉末シリカ5gを入れ、80℃で24時間還流した。終了後、室温まで冷却して濾別し、ベンゼンで数回洗浄後、イソプロパノール150mlに分散させ、リン酸0.002molのイソプロパノール溶液50mlを加え、80℃、24時間還流し、終了後室温まで冷却した後、濾別、イソプロパノールで数日洗浄後乾燥して白色の粉末を得た。次に、上記工程を数十回繰り返した。

#### 実験例2 シリカ粒子上へのCa-O-P薄膜

エタノール150mlに市販のジエトキシカルシウム0.001molを加え、完全に溶解するように2時間加熱還流した。これに1N-塩酸中で3時間攪拌後、180℃で2時間熱処理した粉末シリカ5gを入れ、80℃で24時間還流した。終了後、室温まで冷却して濾別し、エタノールで数回洗浄後、これをエタノール150mlに分散させ、リン酸0.0016molのエタノール溶液50mlを加え、80℃、24時間還流し、終了後室温まで冷却した後、濾別、エタノールで数日洗浄後乾燥して白色の粉末を得た。

次に上記工程を数十回繰り返した。このシリカ粉末をEDXにより観察した結果、シリカ

粒子上にリンとカルシウムの存在を確認した。

### 実験例3 シリカ粒子上へのBa-O-Ti薄膜

イソプロパノール150mlに市販のジイソプロポキシバリウム0.001molを加え、完全に溶解するように2時間加熱還流した。これに1N-塩酸中で3時間攪拌後、180℃で2時間熱処理した粉末シリカ5gを入れ、80℃で24時間還流した。終了後、室温まで冷却して濾別し、イソプロパノールで数回洗浄後、1N-塩酸中で3時間攪拌し180℃で2時間熱処理し、イソプロパノール150mlに分散させ、テトライソプロポキシチタン0.001molのイソプロパノール溶液50mlを加え、80℃、24時間還流し、終了後室温まで冷却した後、濾別、イソプロパノールで数日洗浄後乾燥して白色の粉末を得た。次に、上記工程を数十回繰り返し行った。

このシリカ粉末をEDXにより観察した結果、シリカ粒子上にバリウムとチタンの存在を確認した。

IRを第5図に示した。

### 実験例5 石英ガラス上へのZr-O-P薄膜

ベンゼン150mlに市販のテトライソプロポキシジルコニウム0.0025molを加え、完全に溶解するように2時間加熱還流した。これに31wt%の硝酸で24時間煮沸させ水で洗浄した後、真空中、200℃、2時間で処理した石英ガラス板を数時間浸し、この石英ガラス板を取り出しエタノールにより洗浄した。次に、この石英ガラスをリン酸0.025molを溶解したイソプロパノール溶液150mlに数時間浸し、この石英ガラス板を取り出しエタノールにより洗浄した。そして、この操作を数十回繰り返した。石英ガラス板をEDXにより観察した結果、基板上にリンとジルコニウムの存在を確認した。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、実験例1のフロー図、第2図は、これより薄膜処理されたシリカのIR図、第3図

この合成フローシートを第3図に、IRを第4図に示した。

### 実験例4 シリカ粒子上へのPb-O-Ti薄膜

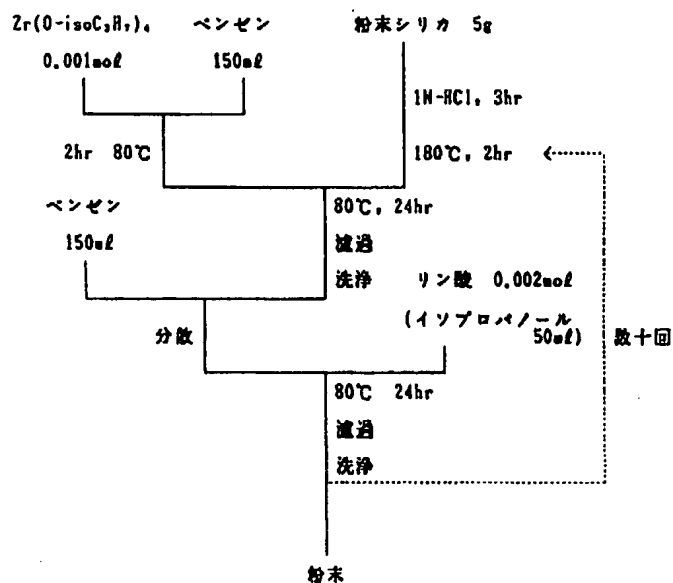
イソプロパノール150ml上に市販のジイソプロポキシ鉛0.001molを加え、完全に溶解するように2時間加熱還流した。これに1N-塩酸中で3時間攪拌後、180℃で2時間熱処理した粉末シリカ5gを入れ、80℃で24時間還流した。終了後、室温まで冷却し濾別し、イソプロパノールで数回洗浄後、1N-塩酸中で3時間攪拌し180℃で2時間熱処理し、イソプロパノール150mlに分散させ、テトライソプロポキシチタン0.001molのイソプロパノール溶液50mlを加え、80℃、24時間還流し、終了後室温まで冷却した後、濾別、イソプロパノールで数日洗浄後乾燥して白色の粉末を得た。次に、上記工程を数十回繰り返し行った。

このシリカ粉末をEDXにより観察した結果、シリカ粒子上にチタンと鉛の存在を確認した。

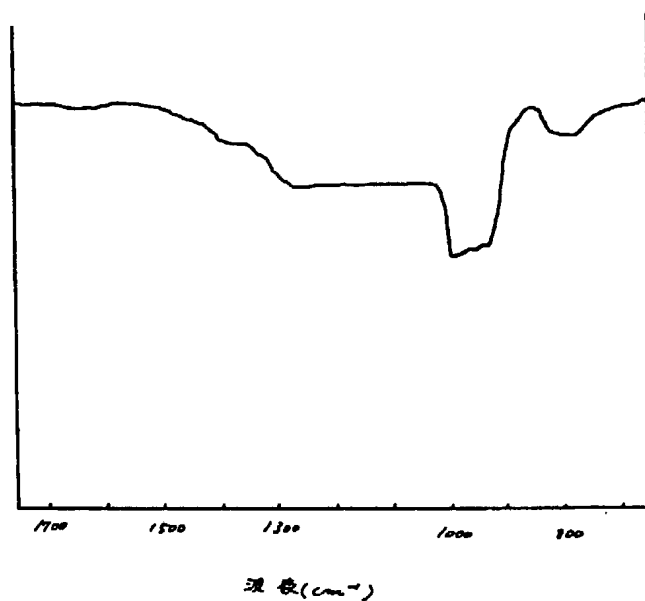
は、実験例3のフロー図、第4図は、これより薄膜処理されたシリカのIR図、第5図は、実験例4より薄膜処理されたシリカのIR図である。

特許出願人 株式会社アドバンス

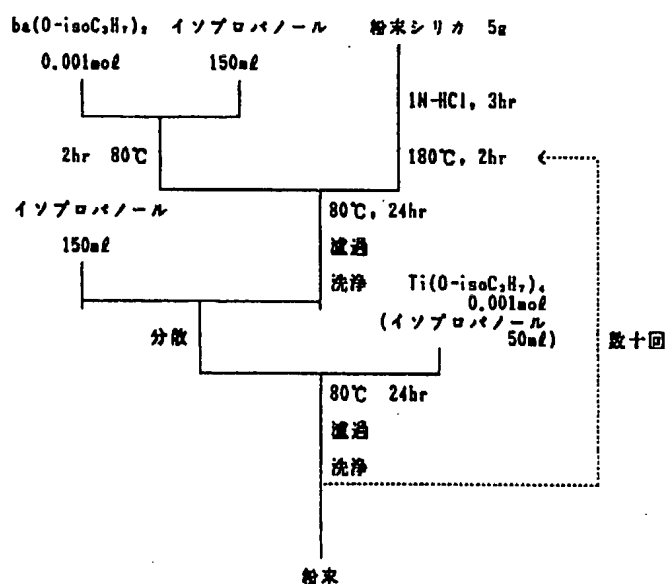
第1図



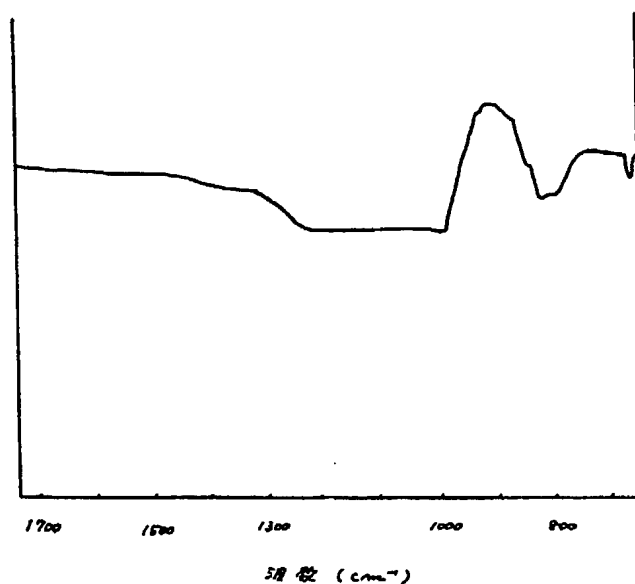
第2図



第3図



第4図





第5図

